

## **JP03296592**

Publication Title:

JP03296592

Abstract:

Abstract not available for JP03296592 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-296592

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 5/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8930-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑭ 発明の名称 保冷材

⑰ 特 願 平2-99426

⑱ 出 願 平2(1990)4月17日

⑲ 発 明 者 高 橋 由 幸 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 西 村 昭 子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 岡 村 一 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 小 林 博 也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

保 冷 材

2. 特許請求の範囲

1. 高吸水性樹脂100部と分子量100以上の親水性有機物(a)を含んでなる水溶液100～50000部とからなる組成物(A)100部および有機及び/又は無機の粉末0.1～100部からなる保冷材。

2. 親水性有機物(a)がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレニン、ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合物、ポリビニルアルコールより選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の保冷剤。

3. 親水性有機物(a)を水溶液中に1～70重量%の範囲で含有する請求項1または2記載の保冷材。

4. 組成物(A)を形成する水溶液が、さらに、分子量100未満の低分子量親水性有機物(b)を

含有するものである請求項1～3記載の保冷材。

5. 低分子量親水性有機物(b)が多価アルコール、又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の脂肪族1価アルコールである請求項4記載の保冷材。

6. 高吸水性樹脂がポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウムおよびスルホン酸基を有する高分子化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項1～5記載の保冷材。

7. 有機又は無機の粉末がバルブ、紙、木粉、繊維くず、アエロジル、シリカゲル、金属酸化物粉末、金属粉末、およびそれらの複合体、けいそう土、クレー、セピオライト、ラジオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、タルク、カオリン、ゼオライト、活性白土より選ばれた1種又は2種以上である請求項1～6記載の保冷材。

3. 発明の詳細な説明

(産業状の利用分野)

本発明は食品及び健康産業の分野で保冷材とし

て用いられる熱媒体に関する。

(従来の技術)

従来、保冷剤として最も一般的なものは氷である。これは古くより鮮魚、肉などの食品の保冷や、氷嚢、氷枕等に用いられる。氷は蓄熱量は大であるが用途によっては(特に氷嚢、氷枕等人体の冷却用)固いため使用時に不快感を与えるものである。一方、柔軟性を維持した保冷剤としては多価アルコール水溶液などを袋づめた方法(特開昭56-40138)又、吸水性樹脂に多価アルコール水溶液を含浸させた方法(特開昭62-267386、特開昭57-14679)が提案されているが蓄熱量は不充分である。

(解決しようとする問題点)

上記、問題を解決するため-18℃に冷却しても柔軟性を保ち、かつ蓄熱量が大である保冷剤が提案されている(特開昭57-150769)。しかしこの特許では水とオイルのエマルジョン形成が必要なため水とオイルの比率が制限され、保冷能力を向上させることができない。このように

ルアルコール、自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム、マレイン酸- $\alpha$ -オレフィン共重合体及びスルホン酸基を有する高分子化合物などいずれも使用できるが、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリル酸グラフト重合体中和物、自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウムおよびスルホン酸基を有する高分子化合物が吸水倍率の点から好ましい。

本発明に用いられる高吸水性樹脂の形状は特に制限はなく、顆粒状、微粉末、球状等いずれも使用できる。高吸水性樹脂100部に対する親水性有機物の水溶液の添加量は100~50000部が必要である。添加水量が100部未満では蓄熱量が充分でなく、50000部を超えると高吸水性樹脂が吸水しきれない。好ましい添加量は100部~10000部である。

親水性有機物の水溶液中の濃度は、1~70重量%が必要である。70重量%以上では吸水性樹脂の吸水能が大幅に低下し、親水性有機物水溶液を吸収できないし、又、保冷材としての蓄熱量が

-18℃に冷却しても柔軟な保冷剤については蓄熱量が小さいという欠点があった。

(問題を解決するための手段)

上記の問題点を解決するため本発明者らは鋭意研究した結果、高吸水性樹脂100部に対し分子量100以上の親水性有機物(a)を含んでなる水溶液100~50000部からなる組成物(A)100部に対し有機及び又は無機の粉末0.1~100部を混合することにより、-18℃に冷却しても柔軟性を保ちかつ蓄熱量の大なる保冷材を見出した。

本発明に用いられる高吸水性樹脂は自重の1~1000倍吸水するものならば特に制限はなく、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体中和物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、ポリビニ

低下する。1重量%未満では添加効果が少なく、-18℃に冷却時の柔軟性が十分でない。経済性および蓄熱性の面から好ましい濃度は5~50重量%である。

親水性有機物(a)としては、分子量100以上で親水性を有する有機物であればよいがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、ポリビニルアルコールが好ましい親水性有機物としてあげられる。

親水性有機物水溶液にした場合、吸水性樹脂の吸水倍率の面および保冷材としての蓄熱量の面から特に好ましいのはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体である。

又、-18℃冷却時の柔軟性を増大させるために分子量100未満の低分子親水性有機物(b)を親水性有機物(a)と併用することが好ましい。

好ましい低分子親水性有機物(b)としては、メ

タノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族一価アルコール、グリセリン、エチレングリコール等の多価アルコールをあげることができる。

組成物(A)とするための水溶液中の低分子親水性有機物(b)の濃度は親水性有機物(a)の濃度より小さく、又、それらの合計濃度は1~70 wt%とすることが好ましい。合計濃度70 wt%以上では高吸水性樹脂の吸水能が大幅に低下し、これら有機物水溶液を吸収できず、又、保冷材としての蓄熱量が低下する場合がある。又、(b)の濃度が(a)より高いと保冷材の蓄熱量が低くなる場合がある。(a)、(b)の合計濃度が1%未満であると-18℃冷却時の柔軟性が十分でなく、蓄熱量の面から(a)+(b)のより好ましい濃度は5~50重量%である。

使用する親水性有機物の量を減少させ、冷却時の柔軟性を維持したまま単位重量あたりの蓄熱量を増大させるために、有機又は無機の粉末を使用する。ここで用いられる粉末はバルブ、紙、木粉、繊維くず、アエロジル、シリカゲル、アルミ

ナ、けいそう土、クレー、セピオライト<sup>セピ</sup>、ラジオライト、ペントナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、活性白土、タルク、などから1種又は2種以上を選ぶことができる。

本発明に用いられる有機および/又は無機の粉末の形状には特に制限がなく、球状、棒状、円板状、不定形等いずれも用いることができる。又、有機および/又は無機の粉末の大きさに特に制限はないが、好ましくは粒度分布の中間に位置する長径は0.01μ~10mmであり、さらに好ましくは10μ~1mmである。長径10mm以上では-18℃冷却時の柔軟性が悪くなる場合がある。

また、粉末のかさ密度にも特に制限はないが、1g/cm<sup>3</sup>未満が好ましく、さらに好ましくは0.5g/cm<sup>3</sup>未満である。かさ密度が1g/cm<sup>3</sup>より大きいと-18℃冷却時の柔軟性が悪くなる場合がある。

粉末の使用量は組成物(A)100部に対して0.1~100部が必要である。使用量が0.1部未満では冷却時の柔軟性が維持されず、100

部を超えると蓄熱量が小さくなる。この有機又は無機の粉末の使用量は、組成物(A)100部に対して好ましくは1~50部である。

本発明による保冷材を調製する上で高吸水性樹脂、水、親水性有機物(a)、有機及び又は無機の粉末の投入順序に特に制限はなく、高吸水性樹脂に水を加えた後、親水性有機物(a)、有機及び又は無機の粉末を混合する、水に親水性有機物(a)と有機又は無機の粉末を加えたものを高吸水性樹脂と混合するなどいく通りかの方法がある。以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明がこれら実施例にのみ限定されるものではない。

尚、本文及び実施例中の部とは重量部をあらわす。

#### 実施例1

高吸水性樹脂(アクアリックCA、日本触媒社製)100部と水1000部を混合した。これに親水性有機物(a)(ポリエチレングリコール300)100部を混合して組成物(A)を得た。この

ようにして得られた組成物(A)100部に粉末としてバルブ(W5、山陽国策バルブ社製)4部を入れ攪拌し保冷材を得た。得られた保冷材のうち150gをポリエチレン製袋に入れ袋詰めした保冷材を得た。

このようにして得られた袋詰めした保冷材を-18℃に冷却し、その時の表面の柔軟性、および室温に放置(+20℃)してから表面温度が+10℃になるまでの時間(保冷時間)を測定した。結果を表1に示した。

#### 実施例2~12および比較例1~3

実施例1において高吸水性樹脂の種類、水の使用量および親水性有機物(a)の種類及び量を表1に記した通りに変えたほかは実施例1と同様の操作を繰返して組成物(A)を得た。このようにして得られた組成物(A)100部に表1に記した種類と量の粉末を加え、以後実施例1と同様の操作を繰返して保冷材および袋詰めした保冷材を得た。

このようにして得た袋詰めした保冷材を実施例

1と同様にして-18℃で冷却時の柔軟性及び保冷時間を測定し、結果を表1に示した。

#### 比較例4

高吸水性樹脂(アクアリックCA、日本触媒製)100部と水1000部と混合した。ついで疎水性溶媒として流動パラフィン100部を入れ攪拌し、次いで粉末としてバルブ12部を入れ攪拌混合した。得られた混合物のうち150gをポリエチレン製袋に入れ袋詰めした保冷材を得た。

このようにして得た袋詰めした保冷材を実施例1と同様にして-18℃で冷却時の柔軟性及び保冷時間を測定し、結果を表2に示した。

#### 実施例13

高吸水性樹脂(アクアリックCA、日本触媒製)100部と水1000部を混合した。これに親水性有機物(a)(ポリエチレングリコール300)200部および低分子親水性有機物(b)(エチルアルコール)200部を混合して組成物(A)を得た。このようにして得られた組成物(A)10

0部に粉末としてバルブ(W5、山陽国策バルブ社製)10部を入れ攪拌混合し保冷材を得た。得られた保冷材のうち150gをポリエチレン製袋に入れ袋詰めした保冷材を得た。

このようにして得られた袋詰めした保冷材を実施例1と同様にして-18℃で冷却時の柔軟性及び保冷時間を測定した。結果を表2に示した。

#### 実施例14～17および比較例5～6

実施例13において高吸水性樹脂の種類、水の使用量、親水性有機物(a)の種類及び量、および低分子親水性有機物(b)の種類及び量を表2に記した通りに変えたほかは実施例13と同様の操作を繰返して組成物(A)を得た。このようにして得られた組成物(A)100部に表2に記した種類と量の粉末を加え、以後実施例13と同様の操作を繰返して保冷材および袋詰めした保冷材を得た。

このようにして得た袋詰めした保冷材を実施例1と同様にして-18℃で冷却時の柔軟性及び保冷時間を測定し、結果を表2に示した。

#### 実施例18

実施例1～17において得られた袋詰めした保冷材を冷却(-18℃)——室温放置(+20℃)の繰返しテストをそれぞれ100回行なったが保冷性能および柔軟性の変化はいずれも見られなかった。

表1

	高吸水性 樹脂	水	親水性有機物 (a)	粉 末 (b)	-18℃冷 却時の 柔軟性	保冷時間 (hr)
実施例1	(I) 100	1000	PEG300 100	バルブ 4	○	13
2	(I) 100	1000	PEG300 1000	バルブ 24	○	11
3	(I) 100	1000	PEG300 400	バルブ 4	○	11
4	(I) 100	1000	PEG300 100	イソク 4	○	13
5	(I) 100	1000	PEG300 100	イソク 4	○	13
6	(I) 100	10000	PEG300 2000	バルブ 20	○	13
7	(I) 100	1000	PEG300 1000	バルブ 50	○	9
8	(I) 100	200	PEG300 100	バルブ 1	○	12
9	(II) 100	1000	PEG300 100	バルブ 4	○	12
10	(II) 100	1000	PEG300 100	バルブ 4	○	12
11	(I) 100	1000	PEG200 100	バルブ 4	○	11
12	(I) 100	1000	75%アルコール 100	バルブ 4	○	11
比較例1	(I) 100	1000	PEG300 100	無し	×	12
2	(I) 100	20	PEG300 20	バルブ 10	○	4
3	(I) 100	50000	PEG300 50000	バルブ 10	×	11
4	(I) 100	1000	(流動パラフィン) 100	バルブ 1	×	12

表 2

	高吸水性樹脂	水	親水性有機物 (a)	低分子親水性 有機物 (b)	粉末 (註1)	-18℃冷却時 の柔軟性	保冷時間 (hr)
実施例 13	(B) (I) 100	(B) 1000	(B) PEG300 200	(B) エタノール 200	(B) バルブ 10	○	11
14	(I) 100	1000	PEG300 50	エタノール 50	バルブ 4	○	12
15	(I) 100	1000	PEG300 200	エタノール 10	バルブ 20	○	12
16	(I) 100	10000	PEG300 2000	メタノール 2000	バルブ 10	○	12
17	(I) 100	1000	PEG300 50	イソプロピル アルコール	バルブ 4	○	12
比較例 5	(I) 100	1000	無し	メタノール 250	無し	○	2
6	(I) 100	500	PEG300 1000	エタノール 500	バルブ 200	○	2

(注1) 組成物(A) 100重量部に対する粉末の重量部

## 高吸水性樹脂

- (I) : ポリアクリル酸部分中和物架橋体 アクアリックCA 日本触媒化学社製  
 (II) : スルホン酸基を有する高分子化合物 市販品  
 (III) : デンブナーアクリル酸グラフト重合体中和物 サンウェット 三洋化成社製

## 親水性有機物

- PEG200 : ポリエチレングリコール200  
 PEG300 : ポリエチレングリコール300  
 アデカカーボール : エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体 旭電化社製

## 粉末

- バルブ : W5 山陽国策バルブ社製  
 オガクズ : 井上材木店製  
 ケイソウ土 : ラジオライトF 昭和化学社製

## -18℃冷却時の柔軟性評価

- : 特に軟らかい  
 ○ : 軟らかい  
 × : 硬い

## (発明の効果)

本発明による保冷材は従来品より高い蓄熱性能をもち、しかも-18℃冷却時でも柔軟性を維持でき長期間の繰り返し使用が可能である。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1頁の続き

⑦発 明 者    下   村        忠   生    大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会  
社中央研究所内